ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

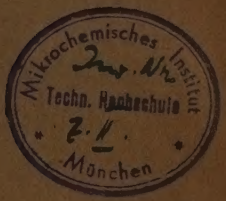
HERAUSGEGEBEN VON

R. FRESENIUS

126. BAND

ZWEITES HEFT

MIT 8 ABBILDUNGEN IM TEXT



MÜNCHEN
VERLAG VON J. F. BERGMANN
1943

Z. anal. Chem.

Die „Zeitschrift für analytische Chemie“

bringt als „Originalabhandlungen“ selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie. Arbeiten, die an anderer Stelle in deutscher Sprache veröffentlicht werden, können nicht zum Abdruck gelangen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie“ enthält, meist in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Zeitschrift für analytische Chemie, Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalarbeiten wird ein Unkostenersatz von RM 32.— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet. Außerdem werden 25 Sonderabdrücke ohne Berechnung geliefert. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden.

Die Zeitschrift wird in zwanglos erscheinenden Heften ausgegeben, deren 12 einen Band bilden. Der Preis des Bandes beträgt RM 24.—, das Einzelheft kostet RM 2.40.

Anfragen, die sich auf den Bezug der Zeitschrift oder einzelner Nummern, auf Anzeigen und Zahlungen beziehen, sind zu richten an den

Verlag der Zeitschrift für analytische Chemie, Berlin W 9, Linkstr. 22/24.

Band 126 **Inhaltsverzeichnis** Heft 2

Originalabhandlungen

Seite

Spálenka, M., Eine direkte polarographische Blei- und Cadmiumbestimmung in cyankalischen Lösungen (mit 5 Abbildungen) . . 49

Castiglioni, A., Nachweis von Bleitetraäthyl 60

Castiglioni, A., Gravimetrische Bestimmung von Eisen^{III}-cyanid- neben Eisen^{II}-cyanid-Ionen 61

Drăgulescu, C. und **Laţiu, E.,** Die konduktometrische Titration des Bleis mit Jodat (mit 1 Abbildung) 63

Drăgulescu, C. und **Laţiu, E.,** Die potentiometrische Titration des Bleis mit Jodat (mit 1 Abbildung) 67

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Trocknen und Wägen hygroskopischer Substanzen in der Mikroanalyse (D. F. Hayman. H. K. Alber) [mit 1 Abbildung] . . 72

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Mikrobestimmung von Kupfer (L. H. Rogers. G. W. Standen und L. Kovach. R. A. Steinberg. A. J. Lindsey) 76

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (A. Elek. A. N. Prater) 79

Geschlossen am 29. Mai 1943.

Ferner sind folgende Originalabhandlungen eingegangen:

Epha, H., Ein Beitrag zur elektrolytischen Kupferbestimmung (eingel. 17. 5. 43).

Papp, S., Ein modifiziertes Verfahren zur genauen Bestimmung der freien Kohlensäure im Wasser (eingel. 19. 5. 43).

Mikrochemisches Laboratorium
Techn. Hochschule
München

Eine direkte polarographische Blei- und Cadmiumbestimmung in cyankalischen Lösungen.

Von

Dr. **M. Spálenka**, Waffenwerke Brünn, Materialforschung, Prag.

[Eingegangen am 3. März 1943.].

Die polarographische Blei- und Cadmiumbestimmung ist sehr gut bekannt und in manchen Fällen ohne Schwierigkeiten durchführbar. J. Heyrovský (1)*) gibt die Halbstufenpotentiale des Bleis in sauren, alkalischen, cyankalischen und tartrathaltigen Lösungen an. In den Analysenvorschriften für die Bleibestimmung werden stets nur die sauren, alkalischen oder tartrathaltigen Lösungen, niemals aber die cyankalischen Lösungen empfohlen. Da die Benutzung der cyanidhaltigen „Grundlösungen" große Vorteile bietet, wurde dieses Verfahren mit verschiedenen Materialien ausprobiert und genügend genau gefunden. Auf die Vorteile soll bei den einzelnen Analysenvorschriften hingewiesen werden.

Bleibestimmung in Bleibronzen.

Schon seit mehreren Jahren wird Bleibronze als Lagermaterial benutzt. Die Frage der Untersuchung dieser Lagermetalle wurde schon von H. Mann (2) ausführlich behandelt. Die Zusammensetzung der Bronzen ist durch Normen festgelegt, und der Bleigehalt darf nur in gewissen kleinen Grenzen schwanken. Bei der Herstellung der Bleibronzen sowie beim Schmelzen des Materials besteht die Gefahr, daß das Blei aus der Schmelze verbrennt und daß der Bleigehalt herabsinkt. Es ist also nötig, den Bleigehalt nicht nur im benutzten Material, sondern auch in den fertigen Abgüssen festzustellen. Zu einer raschen und genauen Bleibestimmung wurde die von J. Heyrovský eingeführte polarographische Methode benutzt. Die gravimetrischen Ergebnisse stimmen mit den polarographischen, die aber schneller auszuführen sind, gut überein. Für die polarographische Bleibestimmung sind schon einige Vorschriften bekannt, wie zum Beispiel die in Tartratlösungen (3), in Weißmetallen (4), im Blut (5) und durch polarographische Titration (6, 7). Bei der Bleibestimmung in Bleibronzen ist keine der oben angeführten Methoden benutzbar, weil diese nur auf kupferfreie Materialien anwendbar sind.

*) Das Literaturverzeichnis befindet sich am Schluß der Abhandlung, S. 59.

In tartrathaltigen und in sauren Lösungen tritt die Kupferwelle bei einem positiveren Potential ein, so daß die Bleiwelle schlecht bestimmbar und die Bleibestimmung nicht genau ist. Eine chemische Trennung von Kupfer oder Blei ist aber zu vermeiden, denn die polarographische Methode hat grundsätzlich den Vorteil, daß sie einen Bestandteil bestimmen kann, auch wenn noch mehrere andere im Überschuß vorhanden sind. In manchen Fällen kann man die Analyse in einem einzigen Gefäß durchführen, ohne daß eine chemische Trennung, Verdampfung oder Filtration usw. nötig ist. Ein solches Verfahren gelingt auch in diesem Fall, wenn ein alkalisches cyanidhaltiges Medium für die Bleibestimmung benutzt wird. Dabei kann man die Probe direkt in das Meßkölbchen bringen, in

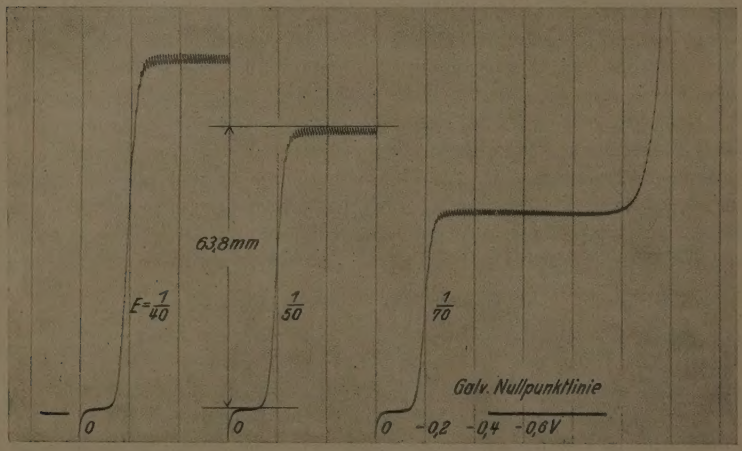


Abb. 11.

dem man durch Zugabe der nötigen Stoffe die Lösung zum Polarographieren vorbereitet.

Abb. 11 zeigt Bleistufen, die mit einer alkalischen und cyanidhaltigen 0,001 m-Bleilösung erhalten worden sind. Die Stufen sind sehr gut meßbar, so daß eine genaue Auswertung möglich ist. Alle Kurven, alle Messungen und alle Ergebnisse wurden mit dem hier beschriebenen Verfahren, und zwar mit der polarographischen Apparatur der Firma Dr. V. Nejedlý, Prag, erhalten. Man bringt eine Einwage von 0,1 *g* des zu prüfenden Materials in ein 100 *ccm*-Meßkölbchen und fügt 5 *ccm* 4 n-Salpetersäure hinzu. Durch kurzes Kochen löst man die Einwage vollständig und verjagt die Stickstoffoxyde. Nun verdünnt man die Lösung mit etwa 20 *ccm* Wasser, gibt 20 *ccm* einer 2 n-NaOH-Lösung zu und rührt um. Es entsteht ein blauer Kupferhydroxyd-Niederschlag, während das Blei in der alkalischen

Lösung als Plumbit enthalten ist. Nun werden 3,5 *ccm* einer alkalischen Kaliumcyanidlösung (2 n-KCN-Lösung in n-NaOH-Lösung) zugegeben, wodurch der Kupferniederschlag aufgelöst wird. Zu der klaren farblosen Lösung fügt man noch zur Unterdrückung des Maximums 1 *ccm* Gelatinelösung (0,5% Gelatine in 0,5 n-Salpetersäure) und zur Entfernung des Luftsauerstoffs 1 *ccm* gesättigte Na_2SO_3-Lösung zu. Das Meßkölbchen wird mit destilliertem Wasser bis zur Marke gefüllt und der Inhalt gut durchgemischt. Die Lösung wird in einem kleinen, etwa 15 *ccm* fassenden Bechergläschen offen an der Luft bei passender Galvanometer-Empfindlichkeit polarographiert. Man nimmt die Kurven anodisch-kathodisch im Spannungsbereich 0—0,6 Volt auf. Die quantitative Bestimmung gelingt am besten, wenn man eine Vergleichslösung vorbereitet, die eine genau bekannte Bleimenge enthält. Es ist nötig, zu dieser eine entsprechende Kupfermenge hinzuzufügen, damit die Vergleichslösung eine der Probelösung ähnliche Zusammensetzung besitzt. Dann ist der Bleigehalt

$$x = \frac{a \cdot v_x \cdot 100}{v \cdot m} \% \text{ Pb},$$

wobei a die Bleimenge in der Vergleichslösung, v die Wellenhöhe der Vergleichslösung, v_x die Wellenhöhe der zu untersuchenden Lösung und m die Einwage bedeutet.

Man kann aber auch eine Normalprobe benutzen, welche eine genau bekannte Bleimenge enthält. Wenn eine Eichkurve zur quantitativen Bestimmung benutzt werden soll, müssen alle Messungen unter denselben Bedingungen (Capillare, Tropfdauer und Temperatur) wie bei der Eichkurve durchgeführt werden. Abb. 12 (S. 52) gibt ein Beispiel einer Serienanalyse und die Tabelle I den Vergleich der gravimetrischen und polarographischen Resultate wieder. Die erste Kurve wurde mit der Vergleichslösung erhalten, die Kurven 2—8 beziehen sich auf verschiedene untersuchte Materialproben. Besteht die Gefahr, daß das Material inhomogen ist, so

Tabelle I.

Pb polarographisch %	Pb gravimetrisch %
$20{,}0_5$	$20{,}0_0$
$20{,}0_4$	$20{,}1_0$
$21{,}0_5$	$20{,}9_8$
$20{,}5_0$	$20{,}6_0$
$21{,}6_8$	$21{,}6_8$
$18{,}4_8$	$18{,}5_5$
$19{,}0_7$	$19{,}0_4$
$21{,}7_5$	$21{,}7_4$
$17{,}8_1$	$17{,}8_2$

kann man eine größere Einwage lösen und davon einen Teil abpipettieren, der einer Einwage von 0,1 *g* entspricht. Das weitere Verfahren bleibt unverändert.

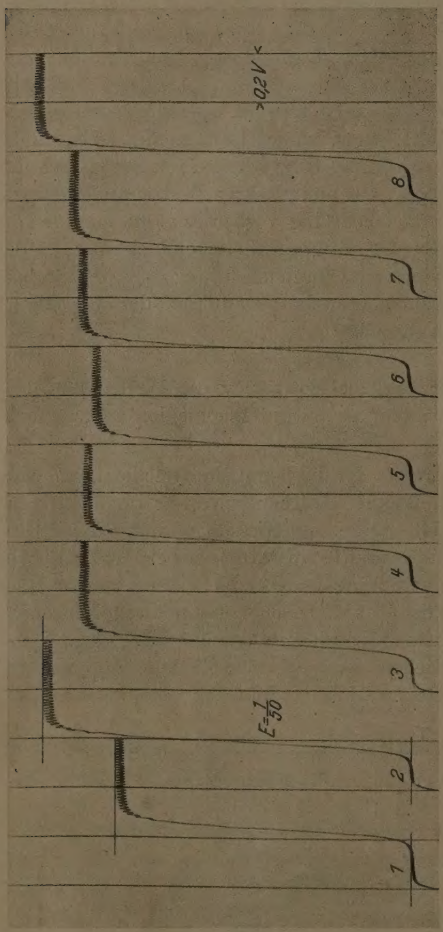


Abb. 12.

Bleibestimmung in Kupfer, Messing und anderen kupferhaltigen Zinklegierungen.

Auf demselben Weg können auch kleinere Bleimengen bestimmt werden, und zwar in Kupfer, Messing und anderen kupferhaltigen Zinklegierungen. Wenn der Bleigehalt nicht unter 0,1—0,08% liegt, kann man ganz bequem eine direkte polarographische Analyse durchführen, wobei keine chemische Trennung nötig ist, wie es in der Literatur manchmal empfohlen wird (8, 25). Man muß aber eine größere Einwage wählen und auch die Cyanidmenge steigern, um eine farblose Lösung und eine gute Bleiwelle zu erhalten. Es ist vorteilhaft, einen Eichzusatz für die quantitative Bestimmung zu benutzen, wenn man kleinere Bleimengen bestimmen will. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß beide Lösungen dieselbe Zusammensetzung haben. Die Herstellung einer völlig analogen Vergleichslösung empfiehlt sich hier nicht, weil die zu analysierenden Metalle oft komplizierte Materialien sind, die in manchen Fällen mit Mn, Al, Mg und Fe legiert oder verunreinigt sind, so daß die Cyanidlösungen etwas Niederschlag enthalten, der die Resultate durch Adsorption beeinflussen könnte. Man löst also eine Einwage von etwa 2,5 *g* in einem

Meßkölbchen in 15—20 *ccm* Salpetersäure (1:1) und verjagt die Stickoxyde durch kurzes Kochen. Die Lösung wird abgekühlt und mit destilliertem Wasser auf 50 *ccm* aufgefüllt. Nun pipettiert man davon in zwei 100 *ccm*-Meßkölbchen genau je 20 *ccm*; in das erste Kölbchen gibt man als Eichzusatz eine genau bekannte Bleimenge, die etwa die Hälfte der zu bestimmenden Bleimenge beträgt. Beide Lösungen werden mit destilliertem Wasser auf etwa 40 *ccm* verdünnt. Nun werden in jedes Kölbchen 30 *ccm* einer 2 n-NaOH-Lösung und die nötige Menge Cyanidlösung (5 n-KCN-Lösung in 0,5 n-NaOH-Lösung) zugegeben, die 10 *ccm* für Zink, 13 *ccm* für Messing und 15 *ccm* für Kupfer beträgt. Nach jeder Zugabe müssen die Lösungen gut umgerührt werden. Sodann fügt man je 1 *ccm*

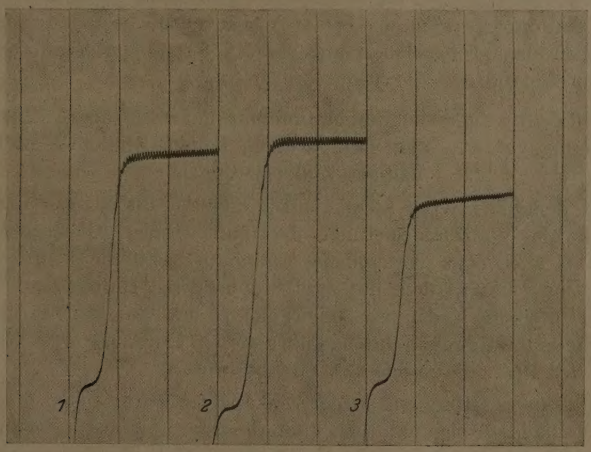


Abb. 13.

Kurve 1. Eine Zinklegierung der Gattung Zn-Cu4-Pb mit 0,657% Pb, Galvanometerempfindlichkeit $E = 1/20$.
„ 2. Ein Automatmessing mit 2,78% Pb, $E = 1/70$.
„ 3. Eine Probe eines Kupferdrahtes für elektrotechnische Zwecke (99,6% Cu), der mit Blei stark verunreinigt war; Pb = 0,242%, $E = 1/10$.

der Gelatine-Lösung und 2 *ccm* Na_2SO_3-Lösung (wie bei den Bleibronzen) hinzu, füllt mit destilliertem Wasser zur Marke auf und mischt gut durch. Nun sind die Lösungen zum Polarographieren vorbereitet. Die Kurven werden wie oben bei den Bleibronzen aufgenommen. Nach der Aufnahme erhält man zwei Stromspannungskurven mit den Bleistufen. Der Eichzusatz verursacht einen Zuwachs dieser Stufe. Es seien h_1 und h_2 die Stufenhöhen; dann bedeutet $h_1 — h_2$ den Zuwachs, der dem Eichzusatz von g Gramm entspricht. Aus der Gleichung $(h_1 — h_2) : g = h_2 : x$ kann man den Bleigehalt in Prozenten berechnen:

$$x = \frac{100 \cdot h_2 \cdot g}{(h_1 — h_2) \cdot m} \% \text{ Pb.}$$

Dabei bedeutet m die abpipettierte und im Meßkölbchen vorhandene Materialmenge (etwa 1 *g*). Die Abb. 13 (S. 53) zeigt als Beispiele Bleistufen von verschiedenen Materialien mit verschiedenem Bleigehalt, die nach dem eben beschriebenen Verfahren erhalten wurden.

Diese Methode hat den Vorteil, daß man eine solche Analyse ohne Trennung durchführen kann. Auch die Entfernung des Luftsauerstoffs durch einen Wasserstoff- oder Stickstoffstrom ist nicht nötig, weil die Zugabe von Natriumsulfit in diesem Sinne genügend wirkt. Bei den Analysen muß man darauf achten, daß die anodische Cyanidstufe bei größeren Cyanidkonzentrationen zu negativeren Potentialen verschoben wird, während das Halbstufenpotential der Bleiwelle unverändert bleibt, so daß sich beide Wellen bei steigenden Cyanidkonzentrationen einander nähern und der Übergang der beiden Wellen undeutlich wird. Man darf also keinen allzu großen Überschuß von KCN benutzen, kann aber dann auch den Anfang der Kurve gut ermitteln.

Gleichzeitige Blei- und Cadmiumbestimmung in verschiedenen Zinksorten; Bestimmung von Pb- und Cd-Spuren in reinem Zink und in kupferhaltigen Zinklegierungen.

Auf demselben Weg können noch kleinere Bleimengen und Bleispuren in Zink und Zinklegierungen bestimmt werden. Gleichzeitig kann man dabei auch etwa vorhandenes Cadmium bestimmen. Es entsteht eine Stromspannungskurve mit zwei Stufen, deren Halbstufenpotentiale genügend getrennt sind (etwa 200 mVolt), so daß eine gleichzeitige Blei- und Cadmiumbestimmung durchgeführt werden kann. Die erste Stufe entspricht der Blei-, die zweite der Cd-Abscheidung.

Die Spurenbestimmung in der Zinkanalyse wurde schon öfters versucht. Es handelte sich namentlich um die polarographische Bestimmung von Pb, Cd, Cu, Bi, Sn und Tl, und zwar in Zink, Zinklegierungen und Zinksalzen. Die erste Vorschrift für die Cu-, Pb- und Cd-Bestimmung in reinem Zink gab schon im Jahre 1932 J. Heyrovský (9) an. Man muß zum Polarographieren eine sehr konzentrierte salzsaure Zinklösung herstellen, und zwar 1 *g* in einem Volumen von 18 *ccm*. Diese Vorschrift wurde in der Literatur einigemal wiederholt (10, 11, 12, 13) und dabei auch auf die Möglichkeit der Spurenbestimmung in unedlen Materialien wie Zn, Al und Fe hingewiesen. Später empfahl wieder J. Heyrovský (14, 15) eine größere Zinkkonzentration für die Cu-, Pb- und Cd-Bestimmung, und zwar 1 *g* Zink in 10 *ccm* einer salzsauren Lösung. Auf derselben Grundlage fußen auch die weiteren Pb- und Cd-Bestimmungsvorschriften, nach denen die Bestimmung in schwach sauren Zinklösungen durchgeführt wird.

H. Hohn (16, 19, 22) benutzt eine schwach saure Zinklösung, deren Konzentration 5 *g* in 12 *ccm* der Lösung beträgt. Dabei muß man vier

Kurven aufnehmen, die erste ohne Eichzusatz, die anderen nach Zugabe bekannter Pb- und Cd-Mengen.

Über die polarographische Analyse in der Kontrolle der Zinkerzeugung schreiben A. A. Kozlowa und M. A. Portnow (17).

F. Ensslin (18) bestimmt Pb und Cd in einer sauren nitrathaltigen Zinklösung und Cd noch einmal in einer ammoniakalischen Lösung. Die Konzentrationen sind 1 *g* Zink in 10 *ccm* bzw. 1 *g* in 15 *ccm* der Lösung.

H. Blumenthal (19) empfiehlt in einer allgemeinen Mitteilung nur die schon bekannten Vorschriften.

Bei der Pb- und Cd-Bestimmung in sauren oder neutralen Lösungen können aber Überdeckungen auftreten, weil Pb, Sn, Tl und Cd nicht sehr getrennte Halbstufenpotentialwerte haben. J. Heyrovský (1) gibt diese Werte an: Pb — 0,46 V, Sn — 0,47 V, Tl — 0,50 V und Cd — 0,63 V. Diese Überdeckungen haben W. Seith und W. vor dem Esche (20) beobachtet und ein polarographisches Verfahren gefunden, das Pb-, Cd-, Tl- und Sn-Spuren in reinem Zink zu finden erlaubt. Es handelt sich um eine Differenzmethode, die nach F. Ensslin, H. Dreyer und K. Abraham (21) keine sehr guten und genauen Ergebnisse liefert.

Eine schwach salzsaure Zinklösung wurde auch von W. Kilian (22) benutzt. Diese ausführlich beschriebene Methode eignet sich für die polarographische Bestimmung von Pb und Cd in zinn- und thalliumfreiem Elektrolytzink.

R. Kraus und J. V. A. Novák (23) haben eine Methode ausgearbeitet, welche die Pb-, Cd-, Cu- und Zn-Bestimmung neben großem Eisenüberschuß in Rohzinkerzen gestattet. Dabei werden Pb und Cd in einer salzsauren, Cu, Cd und Zn in einer ammoniakalischen Lösung in einem Gefäß bestimmt.

S. A. Pletenew und T. W. Arefjewa (24) beschreiben eine Methode für die Cu- und Cd-Bestimmung in Zinksulfat.

E. Krössin (25) bestimmt Pb- und Bi-Spuren im Kupfer, Zink und Zinklegierungen. Diese Metalle werden in salzsaurer Lösung bestimmt, nachdem sie als Sulfide aus einer ammoniakalischen und cyankalischen Lösung vom Grundmetall abgetrennt worden sind; in Gegenwart von Aluminium muß bei der Sulfidabscheidung Weinsäure zugegeben werden.

Wenn der Cu-Gehalt nicht größer ist als der Cd-Gehalt, führt man die Cd-Bestimmung am besten in ammoniakalischer Lösung durch. M. Vořišková (26) hat die schon lange Zeit gut bekannten Halbstufenpotentiale von verschiedenen Ionen in ammoniakalischer Lösung untersucht und kontrolliert. Für Thallium und Cadmium wurden folgende Werte gefunden: Tl = —519 mV, Cd = —852 mV. Es ergibt sich hier die Möglichkeit, Thallium und Cadmium gleichzeitig zu bestimmen, weil die Wellen scharf getrennt (etwa 330 mV) sind. Diese Tatsache wurde zum erstenmal von F. Ensslin, H. Dreyer und K. Abraham (21)

praktisch benutzt, und zwar für die Tl- und Cd-Bestimmung in Zinklegierungen. Eine ammoniakalische Zinklösung wird polarographiert, wobei die Wellen beider Metalle erhalten werden.

G. Semerano (27) legt eine zusammenfassende Arbeit über die polarographischen Analysen von Zink und mehreren anderen reinen Metallen und ihrer Salze vor.

Dazu kommen noch einige weitere Arbeiten (28, 29, 30, 31), die ähnliche Fragen behandeln.

Obgleich über diese Frage so viel gearbeitet wurde, finden wir in der Literatur nur Vorschriften, nach denen Blei und gleichzeitig auch Cadmium in sauren Lösungen bestimmt werden. Bei diesem Verfahren muß aber der Luftsauerstoff durch Einleiten eines Wasserstoff- oder Stickstoffstromes aus den zu untersuchenden Lösungen entfernt werden, um gut ausgeprägte und meßbare Kurven mit kleinen Oscillationen zu bekommen. Außerdem ist die Anwesenheit von Sn und Tl sehr schädlich, weil sie Überdeckungen zur Folge hat. Bei der Analyse kupferhaltiger Zinklegierungen muß Kupfer zuerst chemisch oder elektrolytisch entfernt werden, so daß eine einfache Herstellung der Lösung nicht durchgeführt werden kann.

Alle diese Schwierigkeiten treten nicht ein, wenn die Bestimmung in einer alkalischen, cyanidhaltigen Lösung durchgeführt wird. Der Luftsauerstoff wird aus der Lösung durch Zugabe von Natriumsulfit und schwefliger Säure entfernt, und die Anwesenheit von Cu, Al sowie Tl-, Sn-, Mg- und Mn-Spuren stört nicht. Die Lösung muß stark alkalisch sein, um eine gut ausgeprägte Cd-Welle mit horizontalem Diffussionsstrom zu ergeben. Die Versuche zeigten, daß das nachstehend beschriebene Verfahren zu gutem Erfolge führt.

Eine Einwage von 7,5 *g* Zink wird in ein 50 *ccm*-Meßkölbchen gebracht und in Säure gelöst; es genügen etwa 10 *ccm* Salzsäure (1:1), 15 *ccm* konz. Salzsäure und 3—5 *ccm* konz. Salpetersäure, alles anteilweise zugegeben. Nach völligem Auflösen und kurzem Aufkochen wird die Lösung verdünnt, abgekühlt und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Nun pipettiert man davon in zwei Meßkölbchen von 50 *ccm* Inhalt je 10 *ccm*, jeweils 1,5 *g* Material entsprechend. In das erste Meßkölbchen wird ein Eichzusatz zugegeben und beide Lösungen werden mit etwa 5 *ccm* Wasser verdünnt. Nun fügt man 18 *ccm* 10 n-NaOH-Lösung und 7,5 *ccm* Cyanidlösung (5 n-KCN-Lösung in 0,5 n-NaOH-Lösung) hinzu. Nach jeder Zugabe müssen die Lösungen gut umgerührt werden. In dem cyankalischen Medium wird der Niederschlag vollständig gelöst und eine klare Lösung erhalten. Jetzt werden 3 *ccm* einer gesättigten Natriumsulfitlösung sowie 0,2 *ccm* einer schwach sauren 0,5%igen Gelatinelösung (wie bei der Bleibronze) zugegeben, die Lösungen werden abgekühlt, auf etwa 49 *ccm* mit Wasser verdünnt und mit einer 6%igen

SO_2-Lösung bis zur Marke aufgefüllt. Die gut durchgemischten Lösungen werden nach einigen Minuten polarographiert, und zwar offen an der Luft, anodisch-kathodisch im Spannungsbereich 0 bis —0,6 V und bei entsprechender Galvanometerempfindlichkeit. Abb. 14 zeigt als Beispiele Blei- und Cadmiumstufen der verschiedenen Materialien.

Handelt es sich um eine kupferhaltige Zinklegierung, so muß die Cyanidmenge gesteigert werden; in diesem Fall kann aber eine kleinere Menge Lauge zugegeben werden. Es genügen 10 *ccm* 11 n-NaOH-Lösung und 10 *ccm* der KCN-Lösung; das übrige Verfahren bleibt unverändert. Abb. 15 (S. 58) zeigt die polarographische Analyse einer Zinklegierung mit 3,95% Cu, 0,012% Pb und 0,0012% Cd.

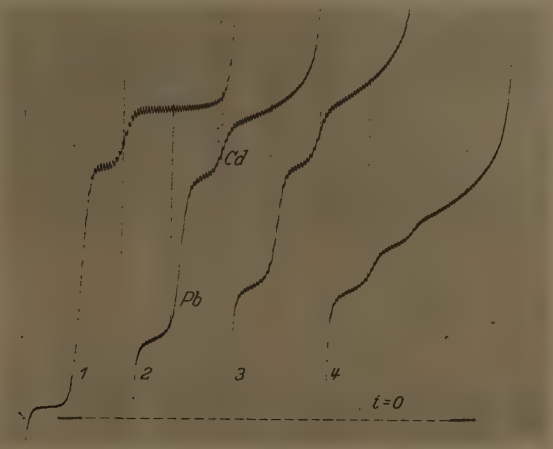


Abb. 14.

Kurve 1. Hüttenzink Pb = 1,18%, Cd = 0,150%, E = 1/70
„ 2. Elektrolytzink Pb = 0,056%, Pd = 0,011%, E = 1/7
„ 3. Zink von Merck, mit Eichzusatz E = 1/5
„ 4. Zink von Merck, allein, Pb=0,006%. Cd = 0,002%, E = 1/5.

Bei den Analysen von kupferhaltigen Zinklegierungen beobachtet man, daß der Luftsauerstoff durch die Zugabe von Na_2SO_3 besser entfernt wird als bei den Analysen der kupferfreien Zinksorten, denn am Anfang der Kurve steigt der Strom bei Gegenwart von Kupfer über die Galvanometer-Nullpunktlinie weniger (Abb. 15, S. 58) als bei Abwesenheit von Kupfer (Abb. 14). Dies wird dadurch verursacht, daß Kupfer-Ionen die Oxydation der Sulfit-Ionen katalysieren. Diesen Umstand ausnutzend kann man das kupferfreie Zink genau so wie die kupferhaltigen Zinklegierungen analysieren, wenn man zu dem kupferfreien Zink etwa 4% Kupfer zugibt, d. h. etwa 0,06 *g* Cu zu einer Einwage von 1,5 *g* Zink.

Der Luftsauerstoff ist dann praktisch vollständig entfernt, weshalb man bei den Analysen noch größere Galvanometer-Empfindlichkeiten benutzen kann.

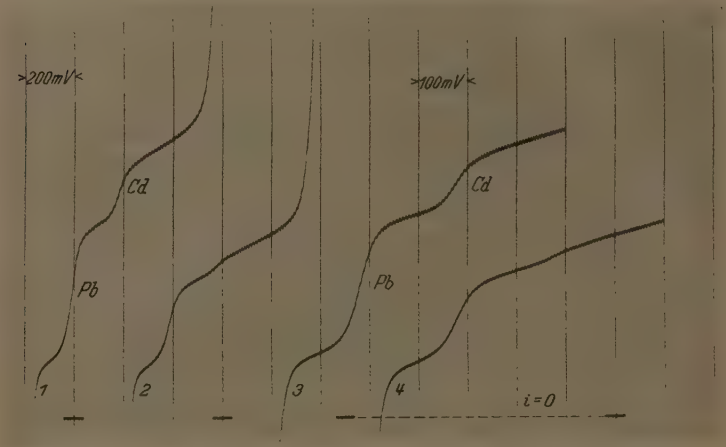


Abb. 15.

Kurve 1. Material mit Eichzusatz, E = 1/4, Accum. 4 V.
„ 2. Material allein
„ 3. und 4. Dasselbe, E = 1/4, Accum. 2 V.,
Abscissenabstände: links 200 mV, rechts 100 mV.

Zusammenfassung.

Es wurde ein polarographisches Verfahren gefunden, nach dem man verschiedene Bleimengen (0,001 bis 30%) in kupferhaltigen Legierungen bei Gegenwart von mehr Kupfer ohne Trennung direkt, schnell und genügend genau bestimmen kann. Es werden folgende Methoden beschrieben:

1. Bleibestimmung in Bleibronzen (10 bis 30% Pb).

2. Bleibestimmung in Kupfer, Messing und anderen kupferhaltigen Zinklegierungen (0,08 bis 4% Pb).

3. Gleichzeitige Bestimmung von Pb- und Cd-Spuren in kupferhaltigen Zinklegierungen und in verschiedenen Zinksorten (0,001 bis etwa 2% Pb und 0,001 bis 1% Cd).

Nach dem Auflösen der Probe wird die Lösung durch Zugaben von Lauge, Kaliumcyanid, Natriumsulfit und Gelatine zum Polarographieren vorbereitet und im Spannungsbereich bis zu 0,6 Volt anodisch-kathodisch polarographiert. Bei diesem Verfahren können die Analysen offen an der Luft durchgeführt werden, wobei die Anwesenheit von Cu und Al sowie Tl-, Sn-, Mg- und Mn-Spuren nicht stört.

Literaturverzeichnis.

(1) J. Heyrovský, Polarographie, S. 210 (1941).
(2) H. Mann bei R. Kühnel, Werkstoffe für Gleitlager, S. 269—308 (1939).
(3) K. Suchý, Collect. trav. chim. Tchécoslovaquie **3**, 354 (1931); Chem. News **143**, 213 (1931); vgl. diese Ztschrft. **91**, 209 (1933).
(4) D. Cozzi, Ann. Chim. applicata **29**, 442 (1939).
(5) J. Teisinger, Biochem. Ztschrft. **277**, 178 (1935).
(6) V. Majer, Ztschrft. f. Elektrochem. **42**, 123 (1936); vgl. diese Ztschrft. **107**, 428 (1936).
(7) M. Spálenka, Collect. trav. chim. Tchécoslovaquie **11**, 146 (1939).
(8) H. Hohn, Chemische Analysen mit dem Polarographen, S. 84—88 (1937).
(9) J. Heyrovský, Mikrochemie **12**, 25 (1933); vgl. diese Ztschrft. **92**, 321, 324, 330 (1933).
(10) J. Heyrovský bei E. Schmid und M. A. Valouch, Ztschrft. f. Physik **75**, 531 (1932).
(11) J. Heyrovský, Anwendung der polarographischen Methode in der praktischen Chemie, S. 87 (1933).
(12) J. Heyrovský bei W. Böttger, Physikalische Methoden der analytischen Chemie, II. Teil, S. 309—310 (1936).
(13) D. Ilkovič, J. Heyrovskýs Polarographie, S. 134 (1940).
(14) J. Heyrovský bei Jean d'Ans Ergänzungswerk (I. Teil) zur 8. Aufl. von Berl-Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, S. 107 (1939).
(15) J. Heyrovský, Polarographie, S. 325 (1941).
(16) H. Hohn, Chem. Ztg. **62**, 77 (1938).
(17) A. A. Kozlowa und M. A. Portnow, Betriebslaboratorium (russ.) **9**, 287 (1940).
(18) F. Ensslin, Metall u. Erz **37**, 171 (1940); Metallwarenind. u. Galvanotechnik **40**, 308 (1942).
(19) H. Blumenthal, Metall u. Erz **37**, 265 (1940).
(20) W. Seith und W. vor dem Esche, Ztschrft. f. Metallkunde **33**, 81 (1941).
(21) F. Ensslin, H. Dreyer und K. Abraham, Metall u. Erz **39**, 184 (1942).
(22) W. Kilian in Chemiker-Fachausschuß des Metall und Erz e. V., Analyse der Metalle, I. Band, S. 442—445 (1942).
(23) R. Kraus und J. V. A. Novák, Collect. trav. chim. Tchécoslovaquie **10**, 534 (1938).
(24) S. A. Pletenew und T. W. Arefjewa, Betriebslaboratorium (russ.) **7**, 545 (1938).
(25) E. Krössin, Metall u. Erz **38**, 10 (1941).
(26) M. Vořišková, Collect. trav. chim. tchèques **11**, 580 (1939).
(27) G. Semerano, Angew. Chem. **55**, 351 (1942).
(28) M. Montalti, Atti III. Congr. Radiobiolog., Bologna (1937).
(29) Y. Terui, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **34**, N. 815/22 (1938).
(30) A. S. Schachow, Betriebslaboratorium (russ.) **9**, 293 (1940).
(31) S. P. Schaikind, Chem. Journ. Ser. B. Journ. angew. Chem. (russ.) **13**, 455 (1940).

Nachweis von Bleitetraäthyl.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 6. Januar 1943.]

Unter den verschiedenen, zum Nachweis von Bleitetraäthyl in Benzinen vorgeschlagenen Methoden bietet die von H. Kiemstedt[1]) angegebene, die sich auf die leichte Zersetzbarkeit des Bleitetraäthyls unter der Einwirkung des Lichtes gründet, die Möglichkeit schneller und sicherer Kontrollen, selbst wenn man nur über kleine Mengen von Substanz verfügt. Nach diesem Verfahren befeuchtet man ein Stück Filtrierpapier mit Äthylbleibenzin und setzt es der Einwirkung einer Quecksilberdampflampe aus, bis es trocken ist. Das bei der Zersetzung abgeschiedene Blei wird sichtbar gemacht, indem man das Stück Papier durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff, mit Ammoniumsulfid oder Kaliumjodid „entwickelt".

Wie bereits gesagt, ist die Methode sicher und empfindlich, erfordert jedoch die Anwendung einer Quecksilberdampflampe, die zweifellos in chemischen Laboratorien weit verbreitet ist, doch manchmal auch nicht vorhanden sein kann. In solchen Fällen erweist sich eine Methode zum Nachweis von Bleitetraäthyl als zweckmäßig, die kein solches Instrument benötigt und doch dieselbe Empfindlichkeit und Schnelligkeit der Ausführung aufweist, Eigenschaften, die in der Regel von anderen, bisher vorgeschlagenen Methoden nicht gewährleistet werden.

Ich habe mit vorzüglichen Ergebnissen eine Methode angewendet, die auf einer Tatsache beruht, die schon von E. L. Baldeschwieler[2]) zur quantitativen Bestimmung benutzt wurde. Danach wird das Bleitetraäthyl durch konz. Salpetersäure unter Bildung von Bleinitrat vollständig zersetzt. Nach dem erwähnten Verfasser wird das Bleitetraäthyl extrahiert, indem man das Benzin in der Kälte zunächst mit konz. Salpetersäure und dann mit Wasser ausschüttelt und diese Behandlung dreimal wiederholt.

Bei der qualitativen Probe habe ich die Salpetersäure warm auf das Äthylbleibenzin einwirken lassen und dieses dann zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt alsdann ein fester Rückstand, der aus Bleinitrat und anderen, aus der Einwirkung der Salpetersäure auf das Benzin herrührenden Produkten besteht. Beim Aufnehmen mit Wasser geht das Bleinitrat in Lösung und kann mittels Kaliumdichromats nachgewiesen werden. Solange man mit kleinen Mengen von Benzin und Salpetersäure operiert, verläuft die Reaktion ruhig; wenn man jedoch größere Mengen verwendet,

[1]) Ztschrft. f. angew. Chem. **42**, 1107 (1929); vgl. diese Ztschrft. **81**, 326 (1930). — [2]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 101 (1932); vgl. diese Ztschrft. **91**, 464 (1933).

wie sie eine quantitative Bestimmung erfordert, tritt eine sehr heftige Reaktion unter Verlust eines Teiles des Bleitetraäthyls ein, wie ich dies bei verschiedenen Versuchen zur Bestimmung des Bleitetraäthyls in dieser Weise habe feststellen müssen.

Der Nachweis von Bleitetraäthyl nach der erwähnten Methode und in der unten angegebenen Form erfordert nur ganz kurze Zeit und ist sehr empfindlich: Das Verfahren gestattet einen sicheren Nachweis auch in den Fällen, bei denen die Probe von Kiemstedt nicht sehr eindeutige Resultate liefert.

Man kann die Probe wie folgt ausführen: Zu 3 *ccm* des in einem kleinen Schälchen enthaltenen zu prüfenden Benzins fügt man 1 *ccm* Salpetersäure (D 1,41) hinzu und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein. Der Rückstand wird mit 3 oder 4 *ccm* Wasser aufgenommen und 1 Tropfen einer 10%igen Kaliumdichromatlösung hinzugegeben. War in dem untersuchten Benzin Blei enthalten, so erscheint eine Trübung oder ein gelber Niederschlag, die auf die Bildung des Bleichromats zurückzuführen sind.

Catania, Institut für Warenkunde der kgl. Universität.

Gravimetrische Bestimmung von EisenIII-cyanid- neben EisenII-cyanid-Ionen.

Von

A. Castiglioni.

[Eingegangen am 6. Januar 1943.]

Es ist bekannt, daß das Silber-EisenIII-cyanid im Gegensatz zum EisenII-cyanid desselben Metalls in Ammoniumhydroxyd löslich ist.

Wenn man daher zu einer EisenIII-cyanid- und EisenII-cyanid-Ionen enthaltenden Lösung einen Überschuß von konz. Ammoniumhydroxydlösung und dann Silbernitratlösung hinzufügt, so erhält man einen weißen Niederschlag, der aus Silber-EisenII-cyanid besteht. Diesen kann man durch Filtrieren der Flüssigkeit, welche die EisenIII-cyanid-Ionen enthält, abscheiden. Beim nachfolgenden Ansäuern des Filtrates mit konz. Salpetersäure scheidet sich, wenn die hinzugefügte Menge von Silbernitrat ausreichend war, der orangefarbige Niederschlag von Silber-EisenIII-cyanid ab.

Ich habe nun versucht, diese Eigenschaften der beiden Ionen auszunutzen, um EisenIII-cyanid-Ionen in Gegenwart von EisenII-cyanid-Ionen in farbigen Lösungen zu bestimmen, bei denen es nicht leicht ist,

die Titration mit Permanganat nach E. de Haën[1]) oder die jodometrische Titration nach E. Lenssen[2]) und C. Mohr[3]) durchzuführen.

Die nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren in Gegenwart verschiedener Mengen von EisenII-cyanid-Ionen ausgeführten Bestimmungen, von denen einige nachstehend wiedergegeben werden, haben gute Resultate auch hinsichtlich der Schnelligkeit der Ausführung erbracht.

Kaliumeisen^{III}-cyanid angewendet *g*	Kaliumeisen^{II}-cyanid angewendet *g*	Kaliumeisen^{III}-cyanid gefunden *g*
0,1510	0,1041	0,1530
0,1574	0,2137	0,1569
0,1837	0,1623	0,1824
0,2442	0,3942	0,2433

Da sich bei Einwirkung von Ammoniumhydroxyd in der Wärme das Silber-EisenIII-cyanid zersetzt, muß man beim Ansäuern der ammoniakalischen Flüssigkeit, die das Silber-EisenIII-cyanid gelöst enthält, besonders vorsichtig vorgehen; man kühlt sie daher ab und gibt die Säure tropfenweise hinzu, um zu verhüten, daß sich die Flüssigkeit erhitzt, bevor sie sauer geworden ist.

Zur Bestimmung kann man folgendermaßen verfahren: Zu der die EisenIII-cyanid- und die EisenII-cyanid-Ionen enthaltenden Flüssigkeit fügt man so lange konz. Ammoniumhydroxydlösung hinzu, bis eine deutlich ammoniakalische Reaktion eingetreten ist, und dann Silbernitratlösung, bis die Bildung des Niederschlags beendet ist. Man filtriert und setzt dem Filtrat tropfenweise und unter Abkühlen konz. Salpetersäure bis zur deutlich sauren Reaktion hinzu. Den sich abscheidenden Niederschlag sammelt man in einem porösen Porzellanfiltertiegel, trocknet ihn im Trockenschrank bei 105° und wägt ihn dann.

Man beachte, daß das beschriebene Verfahren gestattet, gleichzeitig auch die EisenII-cyanid-Ionen zu bestimmen. Es genügt in der Tat, den Niederschlag von Silber-EisenII-cyanid aus der ammoniakalischen Lösung, der Silbernitrat zugesetzt worden ist, aufzufangen, zu trocknen und zu wägen.

Catania, Institut für Warenkunde der kgl. Universität.

[1]) Ann. der Chem. **90**, 160 (1854). — [2]) Ann. der Chem. **91**, 240 (1854). — [3]) Ann. der Chem. **105**, 57, 60 (1858).

Die konduktometrische Titration des Bleis mit Jodat.

Von

C. Drăgulescu und E. Latiu.

[Eingegangen am 22. Februar 1943.]

Bleisalze geben bekanntlich mit löslichen Jodaten einen schweren weißen krystallinischen Niederschlag von $Pb(JO_3)_2$. Sein Löslichkeitsprodukt ist von mehreren Forschern[1]) nach verschiedenen chemischen und physiko-chemischen Methoden gemessen worden. Wenn auch die so erhaltenen Werte merkliche Unterschiede aufweisen, bleiben sie trotzdem bei derselben Größenordnung von 10^{-13}.

Auf die Schwerlöslichkeit des Bleijodats hat Ch. A. Cameron[2]) sowohl eine gewichtsanalytische als auch eine indirekte maßanalytische Methode zur Bestimmung des Bleis gegründet. Nach der letzteren Methode wird die bleihaltige Lösung mit einem geeigneten Überschuß von Jodat versetzt, der Niederschlag von Bleijodat abfiltriert und im Filtrat das überschüssige Jodat jodometrisch titriert.

Neuerlich haben I. M. Kolthoff und Yu-Djai Pan[3]) die amperometrische Titration von Blei mit Jodat untersucht, indem sie feststellen konnten, daß genaue Ergebnisse nur dann zu erhalten sind, wenn zuerst eine vollständige Fällung mit einem Jodatüberschuß erfolgt, der schließlich zurücktitriert wird.

In der vorliegenden Arbeit haben wir versucht, die Bildung des schwerlöslichen Bleijodats auch konduktometrisch zu verwerten, und so eine konduktometrische Methode für die Bestimmung des Bleis als Bleijodat ausgearbeitet.

Bei der Ausführung der Titrationen haben wir uns einer Lösung von Bleinitrat bedient, die aus einem Präparat pro analysi von Riedel-de Haën hergestellt worden war. Die als Reagens verwendete Kaliumjodatlösung ist ebenso durch Wägen aus Kaliumjodat pro analysi von Merck bereitet worden.

Die konduktometrischen Messungen sind mit der üblichen Anordnung von F. Kohlrausch, mit einem Telephon als Nullinstrument, ausgeführt worden. Als Titrationsgefäß wurde ein Modell nach I. M. Kolthoff benutzt.

---

[1]) W. Böttger, Ztschrft. f. physik. Chem. **46**, 602 (1903): $L = 1{,}37\ 10^{-13}$ für 19,95° C. F. Kohlrausch, Ztschrft. f. physik. Chem. **64**, 129, 151 (1908): $L = 2{,}6\ 10^{-13}$ für 25,77° C. W. Geilmann und R. Höltje, Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 59 (1926); vgl. diese Ztschrft. **70**, 189 (1927): $L = 3\ 10^{-13}$ A. Polessitskij, Compt. rend. Doklady **IV**, 197 (1935): $L = 5{,}77\ 10^{-13}$ für 25° C. V. K. La Mer und F. H. Goldman, Journ. Americ. Chem. Soc. **52**, 2791 (1930): $L = 1{,}879\ 10^{-13}$ für 25° C. — [2]) Chem. News **38**, 145 (1878); Analyst 1878, S. 338; vgl. diese Ztschrft. **18**, 475 (1879). — [3]) Journ. Americ. Chem. Soc. **62**, 3332 (1940); durch Chem. Zentrbl. **112**, II, 2593 (1941).

Der Gang einer solchen Bestimmung ist in der Tabelle I wiedergegeben; ihre erste Spalte enthält die hinzugefügten Volumina der Reagenslösung, die zweite die auf dem Meßdraht abgelesenen a-Werte (unter Einhaltung eines konstanten, aus dem Widerstandskasten herausgenommenen Widerstandes) und die letzte die sich daraus ergebenden $\frac{1000 - a}{a}$-Werte.

Tabelle I.

1,00 *ccm* einer 0,3000 m-$Pb(NO_3)_2$-Lösung + 19,0 *ccm* dest. Wasser; es wird mit einer 0,3000 m-KJO_3-Lösung konduktometrisch titriert.
T = 24° C; R = 110 Ohm.

V *ccm*	a	$\frac{1000 - a}{a}$	V *ccm*	a	$\frac{1000 - a}{a}$
0	450; 447,25	0,8090	1,60	470,5; 467,25	0,8790
0,20	452; 449,5	0,8165	1,80	472; 470	0,8870
0,40	454; 451,5	0,8230	2,00	475,5; 473,5	0,8990
0,60	456,5; 454,25	0,8320	2,20	487,5	0,9505
0,80	459; 457	0,8420	2,40	501,5	1,0060
1,00	461,5; 459,5	0,8500	2,60	514,5	1,0600
1,20	463; 462,25	0,8598	2,80	527,5	1,1165
1,40	467,5 465	0,8690	3,00	538,5	1,1665

Äquivalenzvolumen: gefunden 2,00 *ccm*; berechnet 2,00 *ccm*.

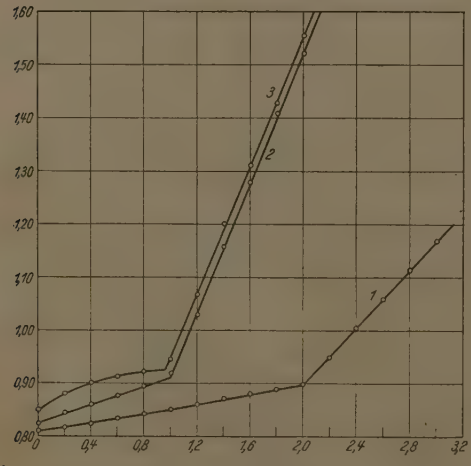


Abb. 16.

Die in der Tabelle I zahlenmäßig wiedergegebene, sich auf die Bestimmung einer 0,03 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung beziehende Titration ist in Abb. 16 durch die Kurve 1 graphisch veranschaulicht. Auf die Abscissenachse sind die zugesetzten Reagensvolumina, auf die Ordinatenachse die aus der dritten Spalte der obigen Tabelle entnommenen $\frac{1000 - a}{a}$-Werte aufgetragen. Wie aus der Abbildung leicht ersichtlich ist, verläuft die Titration normal. Wegen der größeren Beweglichkeit des Kalium-Ions

nimmt die Leitfähigkeit schon vor der Äquivalenz längs der Fällungsgeraden langsam zu; nach der Äquivalenz steigt die Leitfähigkeit schnell nach der Reagensgeraden an. Der Schnittpunkt der zwei Titrationsgeraden erfolgt genau bei dem Äquivalenzvolumen.

Wird das Verhältnis der Konzentration der Reagenslösung zu der zu analysierenden Lösung vergrößert, so wird zugleich der Winkel, unter dem sich die Reagens- und die Fällungsgerade schneiden, weniger stumpf, ein Umstand, der das Auffinden der Äquivalenz begünstigt. Dies ist aus der Kurve 2 (Abb. 16, S. 64) zu ersehen, die sich auf die Titration einer 0,01 n-Bleinitratlösung mit einer 0,3 n-Kaliumjodatlösung bezieht. Zahlenmäßig ist diese Titration in der Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

0,5 *ccm* einer 0,3000 m-$Pb(JO_3)_2$-Lösung + 29,5 *ccm* dest. Wasser; es wird mit einer 0,3000 m-KJO_3-Lösung titriert. T = 24° C; R = 300 Ohm.

V *ccm*	a	$\frac{1000 - a}{a}$	V *ccm*	a	$\frac{1000 - a}{a}$
0	454; 452	0,8250	1,20	508,5; 505,5	1,0220
0,20	467; 457,5	0,8435	1,40	537; 536,5	1,1575
0,40	473; 462,5	0,8605	1,60	560; 560,5	1,2755
0,60	475; 467,5	0,8780	1,80	583,5	1,4070
0,80	480; 472,5	0,8955	2,00	603	1,5190
1,00	488; 479,0	0,9190			

Äquivalenzvolumen: gefunden 1,00 *ccm*; berechnet 1,00 *ccm*.

Um die Genauigkeit und die Anwendbarkeit der Methode beurteilen zu können, stellen wir in der Tabelle III die bei wachsender Verdünnung erhaltenen Ergebnisse zusammen. Sämtliche in der Tabelle angeführten Titrationen sind bei der zwischen 22 und 24° C schwankenden Zimmertemperatur ausgeführt worden. In der ersten Spalte der Tabelle sind die Konzentrationen c, in der zweiten die Anfangsvolumina V der zu analysierenden Bleinitratlösungen angegeben, während in den letzten Spalten die gefundenen und die berechneten Äquivalenzvolumina enthalten sind.

Tabelle III.

c	V *ccm*	Ve gefunden *ccm*	Ve berechnet *ccm*
0,03 n	20	1,99	2,00
0,03 n	20	2,00	2,00
0,03 n	20	1,985	2,00
0,01 n	30	1,00	1,00
0,01 n	30	1,00	1,00
0,01 n	30	1,00	1,00
0,004 n	30	1,99	2,00
0,004 n	15	0,98	1,00

Die Konzentrationen der Reagenslösungen wurden 10—30mal größer gewählt als die der zu untersuchenden Bleinitratlösungen.

Wie aus der Tabelle III hervorgeht, ist die Methode bis herab zu einer Konzentration von 0,004 n-Bleilösung mit Erfolg anzuwenden. Um zu richtigen Titrationsergebnissen zu gelangen, müssen wir nach jedem Reagenszusatz warten, bis die Leitfähigkeit konstante Werte erreicht. Diese Vorsichtsmaßregel ist besonders vor der Äquivalenz zu beachten, wo die Leitfähigkeit zuerst einen hohen Wert aufweist, um dann einem niedrigeren endgültigen Werte langsam zuzustreben. Dieses Verhalten ist auf die kleinen, in einer Nebenreaktion gemäß der Gleichung

$$Pb^{\cdot\cdot} + HOH + (JO_3' + K^{\cdot}) \rightleftarrows Pb{<}^{OH}_{JO_3} + H^{\cdot} + K^{\cdot} \quad . \; . \; (1)$$

sich bildenden Mengen von basischem Bleijodat zurückzuführen. Während nämlich nach der normalen, nach der Gleichung:

$$Pb^{\cdot\cdot} + (2\,JO_3' + 2\,K^{\cdot}) \rightleftarrows Pb(JO_3)_2 + 2\,K^{\cdot} \quad . \; . \; . \; . \; (2)$$

verlaufenden Reaktion jedes aus der Anfangslösung verschwindende $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion durch zwei von der Reagenslösung herrührende $K^{\cdot}$-Ionen ersetzt wird, erscheinen nach der Reaktion (1) für die Fällung derselben Bleimenge ein $K^{\cdot}$- und ein $H^{\cdot}$-Ion in der Lösung. Da das letztere viel beweglicher als das $K^{\cdot}$-Ion ist, so verursacht die Nebenreaktion (1) ein schnelleres Anwachsen der Leitfähigkeit als nach dem normalen Verlauf (2) zu erwarten wäre. Das basische Bleijodat wandelt sich nur langsam in das normale Bleijodat um:

$$2\,Pb{<}^{OH}_{JO_3} + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Pb(JO_3)_2 + 2\,H_2O + Pb^{\cdot\cdot} \quad . \; . \; . \; (3)$$

und die Leitfähigkeit kehrt zu den richtigen Werten zurück. Da aber die festen Phasen sehr langsam reagieren, so bleiben immer gewisse Mengen von basischem Salz als Verunreinigung in dem erhaltenen Niederschlag bestehen. Bei der Titration einigermaßen konzentrierter Bleilösungen macht sich der dadurch veranlaßte Fehler nicht stark bemerkbar. Bei großen Verdünnungen fällt aber dieser Fehler stark ins Gewicht, das Konstantwerden der Leitfähigkeit nach jedem Reagenszusatz erfolgt außerdem sehr träge und die Titration nimmt eine geraume Zeit in Anspruch, ohne dadurch genaue Ergebnisse zu gewährleisten. So erhält man vor der Äquivalenz bei der Titration einer 0,002 n-Bleilösung eine gebogene Kurve (Kurve 3 in Abb. 16, S. 64), die selbstverständlich zum Auffinden des Äquivalenzvolumens nicht geeignet ist. Zusatz von Alkohol übt auf die Ergebnisse keinen günstigen Einfluß aus.

Wie oben bemerkt, kann also die konduktometrische Titration von Blei mit Jodaten nur bis zu einer Konzentration von 0,004 n-Bleilösungen herab mit Erfolg durchgeführt werden.

Temeschburg (Rumänien), Anorganisch- und analytisch-chemisches Laboratorium der wissenschaftlichen Fakultät.

Die potentiometrische Titration des Bleis mit Jodat.

Von

C. Drăgulescu und E. Latiu.

[Eingegangen am 22. Februar 1943.]

Bei der potentiometrischen Fällungstitration des Bleis besteht die Schwierigkeit, eine geeignete Indikatorelektrode zu finden. Sowohl das Blei als auch seine Amalgame stellen keine auf die $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen richtig ansprechenden Elektroden dar. Aus diesem Grunde sind in den bis jetzt durchgeführten potentiometrischen Bleititrationen entweder indirekte Elektroden oder solche höherer Ordnung verwendet worden. So benutzt I. M. Kolthoff[1]) bei der Titration von Blei mit Jodiden eine Jodelektrode, ohne dadurch genaue Ergebnisse zu erzielen. Bei der Titration des Bleis mit EisenII-cyaniden schlägt Erich Müller[2]) Platin- oder Goldelektroden vor. J. Pinkhof[3]) bediente sich bei der Titration von Blei mit Natriumsulfid einer Quecksilberelektrode (eines mit Quecksilber überzogenen Platindrahtes); auch nach dieser Bestimmungsmethode kann man keine zufriedenstellende Genauigkeit erreichen.

Für die potentiometrische Bestimmung des Bleis als Bleioxalat hat I. M. Kolthoff[4]) eine indirekte Methode unter Verwendung einer Bleielektrode ausgearbeitet.

Das Blei-Ion gibt weiter mit den JO_3'-Ionen eine krystallinische, schwer lösliche Fällung von $Pb(JO_3)_2$, deren Löslichkeitsprodukt $3 \cdot 10^{-13}$ beträgt[5]). Diese Reaktion ist von Ch. A. Cameron[6]) sowohl für die gewichtsanalytische als auch für die maßanalytische Bestimmung von Blei herangezogen worden. In einer früheren Arbeit[7]) haben wir diese Reaktion für die konduktometrische Bestimmung des Bleis verwendet.

Die potentiometrische Bestimmung des Bleis als $Pb(JO_3)_2$ ist von A. Ringbom[8]) mit einer aus Blei-EisenII-cyanid-EisenIII-cyanid bestehenden Indikatorelektrode zweiter Ordnung vorgenommen worden. Die erhaltenen Ergebnisse sind mit Fehlern behaftet, die zwischen $-0{,}5\%$ und $-1{,}3\%$ liegen, und die in guter Übereinstimmung mit den von Ringbom über die Wirkungsweise der Elektroden zweiter Art angestellten theoretischen Betrachtungen sind.

---

[1]) Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 172 (1922). — [2]) Elektrometrische Maßanalyse, 5. Aufl., S. 149 (1932). — [3]) Dissertation, Amsterdam (1919); vgl. Erich Müller, a. a. O., S. 139. — [4]) I. M. Kolthoff und N. H. Furman, Potentiometric Titrations, 2. Aufl., S. 184 (1931). — [5]) W. Geilmann und R. Höltje, Ztschrft. f. anorg. Chem. **152**, 59 (1926); vgl. diese Ztschrft. **70**, 189 (1927). — [6]) Vgl. diese Ztschrft. **18**, 475 (1879). — [7]) Diese Ztschrft. **126**, 63 (1943). — [8]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **173**, 207 (1935); vgl. diese Ztschrft. **106**, 52 (1936).

Nun gibt aber das JO_3'-Ion auch mit dem $Ag^{\cdot}$-Ion einen schwerlöslichen Niederschlag, dessen Löslichkeit von derselben Größenordnung ist wie die des Bleijodats ($L_{AgJO_3} = 2 \cdot 10^{-8}$).

In der vorliegenden Arbeit möchten wir diese zwei zu den schwerlöslichen Blei- und Silberjodaten führenden Reaktionen koppeln und somit die Anwendung der Silberelektrode als Indikatorelektrode zur Bestimmung des Bleis als Jodat ermöglichen.

Die zu titrierende Bleilösung wird zweckmäßig mit wenig frischgefälltem und mit Wasser gut gewaschenem Silberjodat versetzt. Der gelöste Anteil wird nach dem folgenden Schema ionisiert:

$$AgJO_3 \rightleftarrows Ag^{\cdot} + JO_3' \quad \ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

Wird die Silberelektrode in diese Lösung eingetaucht, so zeigt diese ein von der Silber-Ionen-Konzentration abhängiges Potential an. Die Konzentration läßt sich unter Berücksichtigung des während der Titration stattfindenden Fällungsvorganges

$$Pb^{\cdot\cdot} + 2\,JO_3' \rightleftarrows Pb(JO_3)_2 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (2)$$

leicht berechnen.

Wendet man nämlich das Massenwirkungsgesetz auf die beiden Reaktionen an, so erhält man:

$$[Ag^{\cdot}]\,[JO_3'] = L_{AgJO_3};\ [Pb^{\cdot\cdot}]\,[JO_3']^2 = L_{Pb(JO_3)_2}.$$

Nach dem Eliminieren der JO_3'-Konzentration gelangt man leicht zu der Formel:

$$[Ag^{\cdot}] = \sqrt{\frac{L^2_{AgJO_3}[Pb^{\cdot\cdot}]}{L_{Pb(JO_3)_2}}},$$

die zeigt, daß die Silber-Ionen-Konzentration proportional der Wurzel aus der Blei-Ionen-Konzentration verläuft. Während der Titration des Bleis mit Jodat wird also das Potential der Silberelektrode indirekt von der $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentration abhängen; wir haben somit eine für die potentiometrische Titration von Blei geeignete Indikatorelektrode zweiter Art vor uns. Da die Löslichkeiten der Jodate, die an den während der Titration stattfindenden Vorgängen beteiligt sind, fast gleich sind [etwa $0{,}7 \cdot 10^{-4}$ für $Pb(JO_3)_2$ und $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ für $AgJO_3$], so geht aus den von A. Ringbom[1]) über die Elektroden zweiter Art angestellten theoretischen Betrachtungen hervor, daß die Titrationsfehler nicht 0,2—0,4% überschreiten, wenn die Konzentration der zu titrierenden Bleilösungen etwa 0,02—0,01 n ist.

Die Versuche sind mit einer 0,1 n-Bleinitratlösung ausgeführt worden, die aus $Pb(NO_3)_2$ pro analysi von Riedel-de Haën durch Wägen hergestellt worden war. Als Reagenslösung haben wir eine aus KJO_3 pro analysi von E. Merck ebenfalls durch Wägen hergestellte 0,1 n-KJO_3-Lösung verwendet.

[1]) a. a. O.

Die zu titrierende Bleinitratlösung wurde zuerst mit einer Messerspitze frisch gefällten Silberjodats versetzt und dann unter Verwendung eines Silberdrahts als Indikatorelektrode und einer Kalomel-Normal-Elektrode als Bezugselektrode in die Kompensationsanordnung[1]) eingesetzt.

Nach jedem Reagenszusatz wartet man, bis die Potentiale konstant geworden sind, bevor man die Titration fortsetzt.

Wir geben in der Tabelle I den Gang einer nach dieser Vorschrift vorgenommenen Bestimmung wieder; die erste Spalte bezieht sich auf die zugegebenen Reagensmengen (V *ccm*), die zweite und die dritte enthalten die Anfangs- und die endgültigen Werte der Potentiale, während die letzte Spalte die Differentialquotienten dE/dV angibt:

Tabelle I.

7,00 *ccm* 0,1000 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung + 20 *ccm* Wasser + $AgJO_3$ werden mit 0,1000 n-KJO_3-Lösung titriert.

V *ccm*	Ea Millivolt	Ee Millivolt	dE/dV	V *ccm*	Ea Millivolt	Ee Millivolt	dE/dV
0	358	363		6,6	362	361	
2	345	380		6,7	360	356	50
4	370	384		6,8	351	346	100
6	370	372		6,9	340	333	130
6,4	369	369		7,0	320	320	130
6,5	367	365		7,1	318	312	80
				7,2	309	304	

Äquivalenzvolumen: gefunden 6,90 *ccm*; berechnet 7,00 *ccm*.

Die Genauigkeit der Titration erreicht bei weitem nicht den theoretischen Grenzwert.

Außerdem streben die Potentiale sehr langsam dem endgültigen Wert zu, was die Dauer der Titration auf über 1 Stde. verlängert.

Viel günstiger werden die Umstände, wenn man die Titration umkehrt, indem man die Jodatlösung mit der Bleinitratlösung titriert.

Die so erhaltenen Ergebnisse weisen eine zufriedenstellende Genauigkeit auf, die Bestimmung selbst ist in viel kürzerer Zeit ausführbar.

In der Tabelle II (S. 70) führen wir eine in dieser Weise ausgeführte Titration an.

[1]) Für die Kompensationsanordnung vgl. Physikalisch-technische Reichsanstalt, Ztschrft. f. Instrumentenkunde **19**, 249 (1899); Elektrotechn. Ztschrft. **20**, 643 (1899); vgl. diese Ztschrft. **96**, 113, 271 (1934); **98**, 27 (1934).

Tabelle II.

7,00 *ccm* 0,1000 n-KJO_3-Lösung + 20 *ccm* Wasser + $AgJO_3$ werden mit 0,1000 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung titriert.

V *ccm*	E_a Millivolt	E_e Millivolt	dE/dV	V *ccm*	E_a Millivolt	E_e Millivolt	dE/dV
0	229	227		6,7	298	298	
2	225	234		6,8	305	305	70
4	246	246		6,9	313	313	80
5	256	256		7,0	325	325	120
6	271	271		7,1	335	335	100
6,5	286	288		7,2	342	342	70
6,6	292	292		7,5	356		
				8,0	365		
				10,0	377		

Äquivalenzvolumen: gefunden 6,975 *ccm*; berechnet 7,00 *ccm*.

In der Abb. 17 (S. 71) ist die letzte Titration graphisch wiedergegeben (Kurve 1); die Reagensvolumina sind auf der Abscissenachse, die Potentiale E_e auf der Ordinatenachse aufgetragen. Wie die Kurve 2, die sich auf die Titration einer 0,014 n-Bleinitratlösung bezieht, zeigt, nimmt der Potentialsprung beim Äquivalenzpunkt mit der Verdünnung ab, um bei der Titration einer 0,01 n-Lösung das Auffinden „der Äquivalenz" nicht mehr zu gestatten.

Setzt man der zu titrierenden Lösung Alkohol hinzu, so verringert sich die Löslichkeit von Blei- und Silberjodat; infolgedessen verbessert sich der Potentialumschlag beträchtlich. In Tab. III führen wir eine Titration der 0,014 n-Bleinitratlösung an, wobei der Alkoholgehalt bei der Äquivalenz etwa 35% beträgt. Dabei wird eine 0,014 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung mit KJO_3-Lösung im Überschuß versetzt.

Tabelle III.

7,00 *ccm* 0,1000 n-KJO_3-Lösung im Überschuß + 17,5 *ccm* Alkohol + 17,5 *ccm* Wasser + $AgJO_3$ werden mit 0,1000 n-$Pb(NO_3)_2$-Lösung titriert.

V *ccm*	E_a Millivolt	E_e Millivolt	dE/dV	V *ccm*	E_a Millivolt	E_e Millivolt	dE/dV
0	162	—		6,8	252	253	
2	172	175		6,9	265	268	150
4	182	185		7,0	301	302	340
6	200	203		7,1	335	336	340
6,5	212	215		7,2	347	350	140
6,6	217	226		7,5	357	363	
6,7	225	236		9,0	370	376	
				10,0	380		

Äquivalenzvolumen: gefunden 7,00 *ccm*; berechnet 7,00 *ccm*.

In der Abb. 17 ist diese Titration auch graphisch veranschaulicht (Kurve 3).

Nun fassen wir in der Tabelle IV die bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführten Titrationen zusammen. In der ersten Spalte der Tabelle sind die Äquivalenzkonzentrationen der zu titrierenden Kaliumjodatlösungen eingetragen, die zweite bezieht sich auf deren Alkoholgehalt (ebenfalls auf den Äquivalenzpunkt umgerechnet); die dritte Spalte gibt die Anfangsvolumina V der zu analysierenden Lösung an, während die letzten zwei das gefundene und das berechnete Äquivalenzvolumen V_e enthalten.

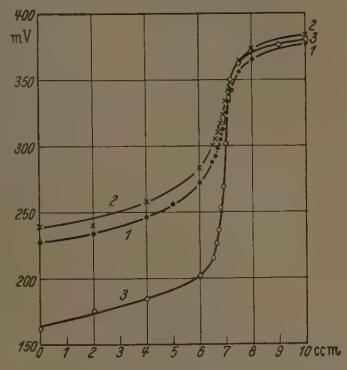


Abb. 17.

Aus den angeführten Ergebnissen geht hervor, daß man für die potentiometrische Bestimmung des Bleis die zu analysierende Bleilösung mit einem bekannten Überschuß von Kaliumjodat versetzt, der nach der oben angegebenen Methode mit einer eingestellten Bleinitratlösung zurücktitriert wird.

Tabelle IV.

$C_{JO_3'}$	Alkohol %	V ccm	V_e gefunden ccm	V_e berechnet ccm
0,041 n	—	17	6,975	7,00
0,02 n	—	35	6,975	7,00
0,014 n	—	49	7,00	7,00
0,009 n	—	77	6,95	7,00
0,014 n	43	49	7,00	7,00
0,014 n	35	49	7,00	7,00
0,02 n	27	37	6,975	7,00
0,009 n	45	77	7,00	7,00

Der Jodatüberschuß kann auch mit Silbernitrat zurücktitriert werden; somit wird die Frage auf eine von I. A. Atanasiu und A. I. Velculescu[1]) untersuchte Titration von Jodat mit Silbernitrat zurückgeführt.

[1]) Bull. Soc. sci. Acad. roum. **19**, 37 (1937); vgl. diese Ztschrft. **120**, 196 (1940). — Vgl. auch Mediger, Die Verwendung schwerlöslicher Silbersalze zur potentiometrischen Bestimmung ihrer Anionen. Dissertation, Dresden (1923).

Die von uns nach diesem Verfahren erhaltenen Ergebnisse stimmen vollständig mit denen überein, die nach der oben beschriebenen Arbeitsmethode erzielt wurden.

Temeschburg (Rumänien), Anorganisch- und analytisch-chemisches Laboratorium der wissenschaftlichen Fakultät.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

Edith Kroupa.

Über das Trocknen und Wägen hygroskopischer Substanzen in der Mikroanalyse berichtet D. F. Hayman[1]). Da sich die Handhabung einer Probe nach ihrem Verhalten der Luftfeuchtigkeit gegenüber richtet, ist es natürlich unbedingt nötig, festzustellen, ob bzw. in welchem Maße eine Substanz hygroskopisch ist. Unerläßlich hierfür ist eine sehr genaue Waage, die auch über einen Zeitraum von mehreren Minuten auf $\pm 2\,\gamma$ konstante Wägungen ergeben muß. Anläßlich der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung dürfen Substanzen, die in geringem Maße Wasser anziehen, erst knapp vor dem Einbringen in das Verbrennungsrohr gewogen werden. Bei Gewichtszunahmen bis $1\,\gamma$ je Schwingung genügt rasches Wägen (eine gute Waage ermöglicht schon in 3 Schwingungen eine genaue Ablesung) und sofortiges Einführen ins Verbrennungsrohr. 4—20 γ Gewichtszunahme können durch Kontrolle der angewendeten Zeit und entsprechende Korrektur ausgeglichen werden. 20 γ und mehr dagegen erfordern eine Ausschaltung der Feuchtigkeit, wofür sich ein Verfahren des Verfassers in vielen Fällen bewährt hat, ohne daß es eine allgemein gültige Arbeitsweise darstellt. Substanzen, die je Schwingung also 1—10 γ Wasser absorbieren, werden mittels eines Wägeschweinchens eingewogen, das ein Platinschiffchen aufnehmen kann, aber möglichst klein gehalten ist und nur etwa 1 g wiegt. Die Konstruktion ermöglichte eine weitgehende Beschränkung an Gewicht und Oberfläche, und es ist durch seine ziemlich weit gespreizten Füßchen außerdem sehr stabil (zu seiner Herstellung wählt man eine Weichglassorte, die nicht zu elektrischer Aufladung neigt). Das Schweinchen wird nicht abgewischt, sondern mit einer weichen Kamelhaarbürste abgestrichen und nach der Reinigung nur mit einer Platinspitzenpinzette angefaßt. Zum Temperaturausgleich läßt man es nahe der Waage stehen, worauf man die Wägung mit einem entsprechenden Glasgegengewicht ausführt.

Die vorher getrocknete Probe wird nach Wägung des leeren Schiffchens und des Schweinchens in das Platinschiffchen gebracht, dieses in das Wägeschweinchen eingeführt und das Schweinchen schließlich in eine Vakuum-Trockenapparatur (ähnlich der Anordnung von Abderhalden)

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 55 (1938).

eingestellt. Die Trocknung erfolgt nun in der Hitze oder gegebenenfalls im Vakuum ohne Temperaturerhöhung. Die ganze Anordnung bringt man nach Abkühlen auf einem Metallblock ins Wägezimmer, läßt nach dem Erkalten langsam trockene Luft eintreten, stellt das Schweinchen für 3 Min. neben die Waage auf einen Metallblock und wägt anschließend. Das Schweinchen mit dem darin befindlichen Schiffchen bringt man nun zum Verbrennungsrohr und führt das Schiffchen möglichst flink ein.

Für extrem hygroskopische Substanzen wurde eine früher angegebene Arbeitsweise des Verfassers[1]) verbessert. Danach werden 2 Proben der Substanz im Verbrennungsrohr mittels eines Preglschen Trockenblockes im Stickstoffstrom gleichzeitig getrocknet (gewogene Absorptionsgefäße). Das erste Schiffchen enthält die zur Verbrennung vorgesehene Substanz (etwa 3 *mg*) und das zweite Schiffchen eine sehr große Probe von 15 bis 20 *mg*. Das ausgetriebene Wasser kann hierdurch weit genauer bestimmt werden als früher. Vor Beginn der Verbrennung entfernt man die größere Probe und verfährt mit der kleineren Einwage, deren Gewicht entsprechend ihrem Wassergehalt zu korrigieren ist, wie üblich zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung. Einige Versuche, das Wägeschweinchen für Dumas-Bestimmungen bei feucht-bröckeligen Substanzen ohne Schiffchen zu verwenden, hatten nicht den gewünschten Erfolg, und es wurde daher in solchen Fällen so verfahren, daß man die Substanz in ein Kupferschiffchen einwog und dieses dann in das Verbrennungsrohr einführte. Für klebrige Substanzen wurde demnach kein Mischröhrchen verwendet.

Neue Verfahren zum Trocknen und Wägen fester Stoffe als erster Beitrag zur Behandlung hygroskopischer Substanzen in der Mikroanalyse werden auch von H. K. Alber[2]) beschrieben. Die Untersuchungen des Verfassers wurden hauptsächlich im Hinblick auf Substanzen biologischen Ursprungs notwendig. Auch er unterscheidet im Verhalten hygroskopischer Stoffe an der Luft 3 Grade, die er ohne Rücksicht auf etwaige Schwankungen der Luftfeuchtigkeit für eine 5 *mg* betragende Probe wie folgt festlegt:

Gruppe A: Die Probe nimmt auf der Mikrowaage je Minute nicht mehr als 2 γ an Gewicht zu. Hier genügt rasches Arbeiten und Anbringung einer Korrektur für die Zeitdauer der betreffenden Manipulationen.

Gruppe B: Der Gewichtszuwachs während der ersten 5 Min. auf der Waage erreicht 25 γ. Für diese Klasse wird im folgenden eine Behandlungsweise beschrieben, die das Arbeiten mit anorganischen Hydraten, Purin- und Pyrimidinderivaten, Nucleinsäuren, Nucleoproteinen und -histonen, Mercaptanen, arsenhaltigen Substanzen, Xanthin u. a. ermöglicht.

Gruppe C: Extrem hygroskopische Substanzen, die nicht einmal für ganz kurze Zeit der Atmosphäre ausgesetzt werden dürfen und deren Vorbereitung unter strengem Ausschluß von Feuchtigkeit erfolgen muß.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 256 (1932); vgl. diese Ztschrft. **97**, 123 (1932). — [2]) Mikrochemie **25**, 47 (1938).

Das Trocknen zur Gewichtskonstanz umfaßt bekanntlich nicht nur die Entfernung von Feuchtigkeit und gebundenem Wasser, sondern gegebenenfalls auch von anderen flüchtigen Stoffen, wie Lösungsmittelresten und Verunreinigungen, und auch eine Zersetzung oder Oxydation der Substanz kann hier eintreten. Jedenfalls ist zur Vermeidung von Unstimmigkeiten in den Literaturangaben die genaue Festlegung der Arbeitsweise in ihren Einzelheiten erforderlich.

Der Verfasser schlägt zwecks Vermeidung von Störungen bei Körpern der Gruppe B ein Einwägeröhrchen mit Kappenschliff aus Weichglas oder Jenaer Geräteglas vor, dessen genaue Maße auf der im Original befindlichen Skizze angegeben sind. Als Gegengewicht bei den Wägungen dient ein Glaskörper gleichen Materials und möglichst gleicher Form. Die Maße des Röhrchens, besonders bezüglich Innendurchmesser und Öffnung sowie weitgehender Beschränkung des toten Raumes im Käppchen sind genau einzuhalten. Das Röhrchen wiegt 1—1,5 *g* und faßt 10—20 *mg* Substanz. Zum Trocknen wird es in ein Metallgestell (Abb. 18) eingelegt, das für zwei solche Einwägeröhrchen Platz bietet und in eine Abderhaldensche Trockenpistole paßt. Bei Bestimmung der Feuchtigkeit wird vorerst das

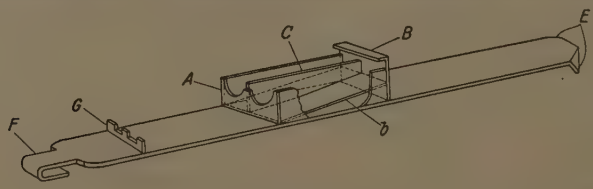


Abb. 18.

gereinigte leere Einwägeröhrchen so auf das Metallgestell im Trockenapparat gelegt, daß die Kappe innerhalb eines der Fächer ABC zu liegen kommt. Bewegt man nun den Stiel etwa 10 *mm* vorsichtig gegen F zu, bleibt der Kappenrand an der Ausnehmung bei A hängen und die Kappe gleitet vom Schliff. Durch den schrägen Boden b bleibt sie in der zum Schließen des Röhrchens erforderlichen Lage, während das Röhrchen durch Einsetzen des Stiels in die Kerbe bei G fixiert wird. Man erhält nun das leere Röhrchen 15 Min. unter den später beim Trocknen einzuhaltenden Bedingungen, läßt dann trockene Luft in den Apparat eintreten und entfernt den Ansatz mit dem Trockenmittel. Mit Hilfe einer geeigneten Pinzette wird nun das Einwägeröhrchen gegen die Rückwand B des Metallgestelles bewegt und dadurch das Käppchen wieder dicht auf den Schliff aufgesetzt. Man nimmt das Einwägeröhrchen vom Gestell, bringt es für 20 Min. neben die Mikrowaage, läßt es nach Auflegen auf die Haken an den Bügeln der Waagschale noch 5 Min. bei offener Waage sich angleichen, schließt die Waage und wägt 5 Min. später mit Hilfe des erwähnten Gegengewichtes auf $\pm$ 2 γ genau. Die angegebenen Zeiten sind für ein Trocknen bei 100° vorgesehen und bei tieferen Temperaturen ist konstantes Gewicht entsprechend früher erreicht. Zur Beschickung des Wägeröhrchens faßt man es mit ledergeschützten Fingern beim Stiel an, hebt

es von den Haken, entfernt das Käppchen mit einer Pinzette und legt dieses auf ein Stück reines Papier. Indem man das Wägeröhrchen waagerecht hält, füllt man die Probe mittels eines 4 *mm* breiten Spatels ein, reinigt den Schliff mit einem Kamelhaarbürstchen und setzt das Käppchen wieder dicht auf. Nach 10 Min. wird wie zuvor gewogen, wobei der Nullpunkt bald danach zu bestimmen ist. Nun legt man das Einwägeröhrchen mittels einer Capillarpinzette wieder wie beschrieben in das Gestell im Trockenapparat ein und evakuiert langsam und vorsichtig, um ein Verstäuben der Substanz zu vermeiden. Die zum Trocknen erforderliche Zeit hängt von der Substanz ab und die Operation gilt als beendet, wenn 2 Wägungen mit dazwischenliegender neuerlicher Trocknung konstante Werte ergeben (Nullpunktsänderungen sind zu berücksichtigen). Auf diese Weise können sogar Feuchtigkeitsbestimmungen an Körpern der Gruppe C ausgeführt werden, und vergleichende Versuche mit dem Apparat von J. Unterzaucher[1]) ergaben volle Übereinstimmung der Ergebnisse. Der Wägungsvorgang ist übrigens auch für Substanzen mit hohem Dampfdruck oder unangenehmem Geruch oder für Stoffe, die die Waage beschädigen könnten, zu empfehlen.

Das Einwägen für Stickstoffbestimmungen nach Dumas erfolgt bei hygroskopischen Substanzen vorteilhaft in ein Porzellan- oder Kupferschiffchen, wonach die Probe im Verbrennungsrohr selbst mit feinem Kupferoxyd gemischt wird. Man bringt dazu das die getrocknete Probe enthaltende Einwägeröhrchen mittels einer Capillarpinzette oder mit lederbezogenen Fingern neben das Schiffchen, öffnet es und klopft die Substanz unter Drehen vorsichtig in das Schiffchen. Nun wird sofort wieder verschlossen und die Einwage durch 10 Min. späteres Zurückwägen ermittelt. Unterdessen ist das Schiffchen in das Verbrennungsrohr gebracht und die Analyse begonnen worden. Da praktisch kein Wasser ins Wägeröhrchen gelangt ist, kann die Wägung schon als Anfangsgewicht für die nächste Bestimmung dienen. Auch Substanzen der Type C können bei niedriger Luftfeuchtigkeit so behandelt werden, und eine sehr hygroskopische Nucleinsäure gab in sechs mit einer getrockneten Röhrchenfüllung nacheinander ausgeführten Analysen betreffend N, P, C und H tadellos übereinstimmende Resultate.

Bei Einwagen zu Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen sind zwecks Erreichung einwandfreier Wasserstoffwerte weitere Vorsichtsmaßregeln wie z. B. das Arbeiten in einem großen Phosphorpentoxyd-Exsiccator erforderlich, mit deren Hilfe sogar etliche Körper der Gruppe C befriedigende Werte ergaben. Folgende Reihenfolge der Einzeloperationen hat sich bewährt: Das Einwägeröhrchen mit der trockenen Substanz wird nach dem Abwischen der Absorptionsröhrchen gewogen und das Platinschiffchen auf einen Metallblock gestellt, der sich in dem Exsiccator befindet. Nach Wägen und Anschalten der Absorptionsröhrchen wird die Einwage in das Schiffchen wie beschrieben, aber im Exsiccator, durchgeführt, wobei der Exsiccator eben gerade nur für diese Zeit geöffnet wird.

[1]) Mikrochemie **18**, 315 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 292 (1937).

Das Schiffchen samt Probe wird unverzüglich ins Verbrennungsrohr gebracht, das Einwägeröhrchen verschlossen, wieder auf die Waage gehängt und nach etwa 15 Min. (nach Beendigung der Verbrennung) gewogen. Befürchtet man eine Gewichtszunahme der restlichen Probe im Einwägeröhrchen, so trocknet man für 1 Stde. wie beschrieben und wägt neuerlich. Phosphor oder Asche enthaltende Proben wägt man in ein Porzellanschiffchen ein, dessen Boden man vorher mit Kaliumdichromat, feinem Kupferoxyd oder Vanadinpentoxyd bedeckt hat. Nach Einbringen der Probe gibt man darauf noch etwas von dem Zuschlag und mischt rasch, aber sorgfältig mit einem kurzen Platindraht, der während der Verbrennung im Schiffchen verbleibt. Für Substanzen der Gruppe C im allgemeinen ist wohl das Trocknen im Verbrennungsrohr nach D. F. Hayman[1]) oder bei volumetrischer Wasserstoffbestimmung besonders nach J. Lindner[2]) die einzig einwandfreie Methode. Körper der Gruppe B sind bei obigem Einwägeverfahren, wie aus der Analyse eines Nucleoproteins hervorgeht, aber sehr genau analysierbar.

Bei Vollanalysen einer hygroskopischen Substanz der Gruppe B oder C wird zur Zeitersparnis eine in der Makroanalyse gebräuchliche Methode herangezogen, die aber aus zwei Gründen nicht allgemein anwendbar ist. Es darf nämlich auch im Verlauf von Tagen keine Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes der ursprünglichen Probe eintreten, und der beim Trocknen flüchtige Anteil darf nur ein einziger definierter Stoff, etwa Wasser, Äthylalkohol, Äther usw. sein. Zur Durchführung der Analyse einer nur Wasser enthaltenden Substanz trocknet man 10—20 *mg* der Probe nach dem beschriebenen Verfahren, während man hingegen in Proben mit genau gleichem Feuchtigkeitsgehalt (man hat zu diesem Zweck von vornherein 1—2 Einwägeröhrchen voll der ursprünglichen Probe gleichzeitig mit der Einwage für die Wasserbestimmung entnommen, die wohl verschlossen aufbewahrt werden) die übrigen erforderlichen Analysen ausführt. Die Resultate werden dann unter Korrektur der Wasserstoffwerte auf die getrocknete Substanz bezogen. Da ein an sich schon feuchter Körper verhältnismäßig wenig Wasser anzieht, ist bei diesem Vorgehen kaum eine weitere Veränderung der im Einwägeröhrchen befindlichen ursprünglichen Substanz zu befürchten. Allerdings muß man wegen der Bedingung, daß nur ein flüchtiger Stoff vorhanden sein darf, die Vorgeschichte der Probe kennen und die erhaltenen Resultate gegebenenfalls durch Analyse einer getrockneten Probe überprüfen.

Edith Kroupa.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Von

Edith Kroupa.

Mikrobestimmung von Kupfer. Über eine spektrographische Mikrobestimmung für Kupfer wird von L. H. Rogers[3]) berichtet.

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 55 (1938); vgl. das vorhergehende Referat. — [2]) Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, S. 367 (1935). — [3]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **11**, 47 (1939).

Außer der raschen Ausführbarkeit und der Empfindlichkeit wird als besonderer Vorteil der Methode die Ausschaltung fast aller Reagenzien hervorgehoben. Als Bezugselement bei Verwendung der Kupferlinien 3247 und 3273 wird Zinn (Zinnlinie 3262) besonders empfohlen, das günstigerweise auch bezüglich des Ionisationspotentials und Siedepunkts dem Kupfer sehr ähnlich ist. Allerdings muß bei Anwesenheit von Zinn in der Probe ein anderes Bezugselement herangezogen werden, wozu der Verfasser dann das weniger befriedigende Cadmium wählt.

Gearbeitet wurde mit einem Quarz-Littrow-Spektrographen, und zwar im wesentlichen nach der Methodik von C. C. Nitchie und G. W. Standen[1]). Die Entladung (220 Volt, Graphitelektroden, 10 Amp.) wurde immer bis zur vollständigen Verflüchtigung der Probe fortgesetzt. Wegen der im Graphit mitunter vorhandenen Kupferspuren war eine Reinigung des Elektrodenmaterials notwendig, die nach G. W. Standen und L. Kovach[2]) ausgeführt wurde, während man die übrigen Reagenzien nach R. A. Steinberg[3]) vorbehandelte. Die Eichkurve wird mittels einer sorgfältig homogenisierten Grundmischung gereinigter Salze aufgestellt, die ungefähr dem vorliegenden Untersuchungsmaterial (Pflanzenasche) in bezug auf dessen Hauptbestandteile entspricht. Zu diesem Zwecke werden gewogene Anteile der Mischung mit jeweils gleichen Mengen an Zinnlösung und bekannten Kupferzusätzen (0,001—0,1%) versehen, getrocknet und homogenisiert. Die je Standard ausgeführten 20 Spektrogramme werden photometrisch ausgewertet und die Kurvenpunkte aus den mittleren Schwärzungsverhältnissen von Kupfer- und Zinnlinien sowie den zugehörigen Konzentrationen erhalten. Zur Untersuchung der Proben wird das Material bei 450° verascht, homogenisiert und mit einer den Standardversuchen entsprechenden Menge an Zinnlösung versetzt. Nach Trocknen und neuerlichem Homogenisieren verfährt man ebenso wie bei den Standardproben (je fünf Bestimmungen).

Obwohl das Arbeiten mit Lösungen eine Erhöhung der Präzision ergeben könnte, wurde mit Rücksicht auf die hierbei erforderlichen zusätzlichen Manipulationen und Reagenzien sowie wegen der Schwierigkeit, alles Kupfer sicher in Lösung zu bringen und Lösungen auf den Graphitelektroden einzutrocknen (Einsickern), darauf verzichtet. Der wahrscheinliche Fehler der Mittelwerte für je 5fache Ausführung der Analysen wurde zu 5—6% errechnet. Zur Bestimmung höherer Kupfergehalte müßten schwächere Linien herangezogen werden, während hingegen die Erfassung von Kupfer bis unter 0,0001% möglich sein sollte.

Die mikroelektrolytische Bestimmung von Kupfer in Gegenwart anderer Metalle mit kontrolliertem Potential wird von A. J. Lindsey[4]) beschrieben. Versuche mit Chloridlösungen unter Zusatz eines anodischen Depolarisators im Apparat von F. Pregl[5]) befriedigten nicht, da die Spannung nicht konstant erhalten werden

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **4**, 182 (1932); vgl. diese Ztschrft. **118**, 344 (1939/40). — [2]) Proc. Americ. Soc. Testing Materials **35** II, 79 (1935). — [3]) Journ. Agr. Research **51**, 413 (1935). — [4]) Analyst **63**, 159 (1938). — [5]) Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. (1935).

konnte, ferner auch bei langer Elektrolysendauer nur eine unvollständige Abscheidung zu erzielen war und etwa vorhandenes Zinn gegen Ende der Elektrolyse zusammen mit dem Kupfer niedergeschlagen wurde. Dagegen gelang die Bestimmung mit dem von A. J. Lindsey und H. J. S. Sand [1]) zur Potentialkontrolle konstruierten Apparat unter entsprechender Modifikation der Makrobestimmung [2]). Elektroden und Niederschlag wurden vor dem Trocknen zuerst in destilliertes Wasser und dann nacheinander in zwei Acetonbäder getaucht (Ersatz für Alkohol und Äther).

5 *ccm* 5 *mg* Kupfer und 5 Tropfen Salzsäure (D 1,16) enthaltende Chloridlösung wurden mit 10 Tropfen 2%iger Hydroxylaminchloridlösung versetzt und bei 0,8 bzw. 1,0 Volt elektrolysiert, wobei die Stromstärke innerhalb von 15 Min. von 100 mAmp. auf etwa 10 mAmp. absank. Die Durchmischung der Lösung erfolgte mittels eines Wasserstoff- oder Kohlendioxydstromes. Es wurden in fünf Versuchen 4,97—5,03 *mg* Kupfer gefunden. Bei Verwendung von Hydrazin als Depolarisator ist eine Spannung von 0,7 Volt erforderlich.

Aus den Abscheidungspotentialen ist ersichtlich, daß eine Trennung von Antimon durch Kontrolle des Potentials nicht möglich ist. Dagegen kann von Zinn und Blei und sehr leicht von Zink, Aluminium und Nickel getrennt werden. Zur Abtrennung von Antimon schlägt man daher zunächst beide Metalle aus einer 15 *ccm* betragenden, 1 *ccm* Salzsäure (D 1,16) enthaltenden Chloridlösung in Anwesenheit von 0,1 *g* Hydroxylaminchlorid bei 60—70° und einem Anoden-Kathodenpotential von 1,2 Volt nieder, wobei nach 10 Min. das Elektrolysengefäß nachgespült und die Elektrolyse nach weiteren 10 Min. beendet wird (rasches Ersetzen des Elektrolyten durch ein Becherglas mit Wasser). Man bringt nun beide Metalle mit einem Gemisch von 1 *ccm* konz. Salpetersäure und 1 *ccm* 40%iger Flußsäure in einem Elektrolysiergefäß in Lösung, verdünnt sofort auf etwa 15 *ccm*, setzt 3 Tropfen 5%ige Kaliumdichromatlösung zu und elektrolysiert 20 Min. bei Zimmertemperatur. Während dieser Zeit hält man das Potential auf 1,2 Volt, bis die Stromstärke nur mehr 50 mAmp. beträgt, und steigert dann das Potential so, daß diese Stromstärke erhalten bleibt. Der Niederschlag wird wie üblich gewaschen und getrocknet. Zur Elektrolyse neben Zinn wurde die Lösung von Zinn II-chlorid mit Salzsäure angesäuert, in der Wärme mit wenigen Milligrammen Kaliumchlorat oxydiert und nach Zufügen des Kupfers wie für Kupferlösungen beschrieben in Gegenwart eines Depolarisators elektrolysiert. Auch Kupfer-Bleichloridlösungen wurden wie reine Kupferlösungen behandelt. Ferner bietet wie erwähnt die Trennung von Zink, Aluminium oder Nickel (in Form der Chloride) keine Schwierigkeiten, wobei eine genaue Kontrolle des Potentials wegen des anderen anwesenden Metalles zwar nicht notwendig, aber im Hinblick auf eine glatte Kupferabscheidung trotzdem wünschenswert ist. Zahlreiche Beleganalysen für die Trennung von sämtlichen genannten Metallen zeigen bei 2,25—5,80 *mg* Kupfer im

[1]) Analyst **60**, 739 (1935); vgl. diese Ztschrft. **105**, 126 (1936). — [2]) Analyst **59**, 335 (1934); vgl. diese Ztschrft. **102**, 124 (1935).

allgemeinen Abweichungen unter 0,05 *mg* (größter Fehler + 0,08 *mg* bei 5,80 *mg* Kupfer neben 10,0 *mg* Antimon).

Auch Legierungen wurden nach Lösen von wenigen Milligrammen in 5 Tropfen konz. Salzsäure und etwas Kaliumchlorat oder 1 Tropfen Salpetersäure elektrolytisch aufgearbeitet (Erwärmen auf dem Wasserbad, wenn Salpetersäure angewendet wurde), indem man 2 Tropfen 50%iger Hydrazinhydratlösung zusetzte und wie beschrieben verfuhr.

Edith Kroupa.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

1. Elementaranalyse.

Von

Edith Kroupa.

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Erfahrungen über die Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff werden von A. Elek[1]) mitgeteilt, der in vieljähriger mikroanalytischer Praxis einige methodische und technische Abänderungen des Pregl'schen Verfahrens vorteilhaft fand. Die Wägungen führte der Verfasser unter Verwendung einer Kuhlmann'schen Mikrowaage mit Glasschutzkasten jeweils nach Neueinstellung des Nullpunktes durch, statt die Ablesungen nach der Einstellung der Waage zu korrigieren. An der Verbrennungsapparatur wird der Pregl'sche Druckregler beibehalten, aber das U-Rohr zur Absorption von Kohlendioxyd- und Feuchtigkeitsspuren mit Ascarit und dem wegen seiner Farbänderung während des Verbrauches sehr vorteilhaften Drierit, der zudem nicht zerfließt und keine Vorbehandlung erfordert, gefüllt. Verbrennungsrohr und Füllung werden nicht abgeändert, außer daß man die Silberwolle zur Vergrößerung der Oberfläche und zwecks leichterer Handhabung durch ein feinmaschiges Silberdrahtnetz ersetzt, wozu ein Streifen entsprechender Größe zu einem festen Röllchen gewickelt wird, das stramm in das Verbrennungsrohr paßt. Die Reduktion im Wasserstoffstrom wird vor Gebrauch wie üblich ausgeführt. Statt des Langbrenners wird ein elektrischer Heizkörper verwendet, der aus einem Alundumrohr mit Nichromdrahtwicklungen besteht, die nach außen mit Alundumzement und Asbestpapier isoliert sind. Der im Heizkörper liegende Teil des Verbrennungsrohres ist durch Asbestpapier geschützt. Die erforderliche Temperatur von 650—700° ist mit Hilfe eines Rheostaten einstellbar und wird durch ein Thermoelement mit Pyrometer oder ein Pyrometer mit automatischer Kontrolle überwacht. Die Verbrennung der Substanz dagegen erfolgt mit Gasbrenner wie früher und die Bleidioxydzone wird mit der Dekalingranate auf 190° gehalten. Durch automatische Einschaltung der Heizung wird die Verbrennungsapparatur jeweils gebrauchsfertig angetroffen.

Eine sehr wichtige Vorsichtsmaßregel bezüglich der Absorptionsröhrchen ist die Vermeidung elektrischer Ladungen, was außer von der

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **10**, 51 (1938).

Luftfeuchtigkeit u. a. von der Glassorte abhängt. Bei Verwendung von Jenaer Thermometerglas, Erdung der Waage und aufmerksamster Handhabung der Absorptionsröhrchen traten keine diesbezüglichen Störungen auf. Die capillaren Enden der Röhrchen wurden zur Erreichung möglichster Einheitlichkeit nicht durch Ausziehen, sondern durch Anschmelzen entsprechender, aus einer 0,2 *mm* starken Capillare gearbeiteter Teile hergestellt.

Erfahrungsgemäß enthält der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff mitunter störende Mengen an Wasserstoff. Man verwendet daher vorteilhaft nur Sauerstoff, der aus flüssiger Luft gewonnen wurde (Stickstoffspuren stören nicht), und achtet auch darauf, daß die Gasometer nie zur Aufbewahrung elektrolytisch hergestellten Sauerstoffs verwendet werden. Natürlich muß das Einbringen der Probe ins Verbrennungsrohr raschestens erfolgen.

Als „Zweischiffchentechnik" beschreibt der Verfasser ferner ein Verbrennungsverfahren für sehr leicht sublimierbare Körper, bei dem die Substanz wie üblich in ein Platinschiffchen eingewogen wird, worauf man sie mit feinem, vorher ausgeglühtem Kupferoxyd bestäubt und ein anderes, etwas kleineres Platinschiffchen in ersteres einsetzt, so daß die Griffe entgegengesetzt liegen. Bei langsam geführter Verbrennung werden so einwandfreie Ergebnisse erhalten. Die „Zweicapillarentechnik" wurde für sehr flüchtige Flüssigkeiten ausgearbeitet. Die Probe wird dazu in eine normale Capillare eingewogen, die Spitze abgebrochen und die Capillare in eine andere, etwas größere Capillare (etwa 1 *cm* lang und an einem Ende geschlossen) eingeschoben. Die größere Capillare enthält Kupferoxyd oder, wenn eine Halogenverbindung vorliegt, gefälltes und getrocknetes Silber. Die Capillaren werden dann in ein Platinschiffchen entsprechender Größe eingelegt. Besonders bei Bromiden und Jodiden zeigte die Silberfüllung der größeren Capillare einen günstigen Einfluß auf die Ergebnisse, abgesehen von einer Erhöhung der Lebensdauer der Silberdrahtnetzrolle.

Ein verschließbares Mikro-Absorptionsröhrchen von A. N. Prater[1]) lehnt sich an das von A. Friedrich[2]) gegebene Prinzip (Verschluß durch ein gefettetes Einsatzschliffstück mit Sicherheitsrille) an. Durch geeignete Abänderung wird hierbei eine sehr lange Verwendbarkeit der einzelnen Füllungen (bis zu 25 Analysen) erreicht.

Edith Kroupa.

---

[1]) Ind. Eng. Chem. Analytical Edition **12**, 184 (1940); durch Chem. Zentrbl. **111**, II, 375 (1940). — [2]) Mikrochemie **19**, 23 (1935); vgl. diese Ztschrft. **110**, 292 (1937).